



DEUTSCHES  
PATENTAMT

21 Aktenzeichen: P 44 14 261.7  
22 Anm ldetag: 23. 4. 94  
43 Offenlegungstag: 26. 10. 95

DE 44 14 261 A 1

71 Anmelder:

Burmester, Tomas, 30974 Wennigsen, DE; Haberlah,  
Gerhard K., 30900 Wedemark, DE

74 Vertreter:

Leine, S., Dipl.-Ing.; König, N., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.,  
Pat.-Anwälte, 30163 Hannover

72 Erfinder:

Burmester, Tomas, 30974 Wennigsen, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Verfahren zur Dekontamination von Feststoffen mit Wiedergewinnung von Schwermetallen

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur chemischen, extraktiven Dekontamination von mit Schwermetallen und/oder Schwermetallverbindungen und/oder organischen Schadstoffen belasteten Feststoffen. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die Schwermetall- und/oder Kontaminationen aus Schwermetallverbindungen und/oder die organischen Schadstoffe durch Behandlung der Feststoffe mit einem Extraktionsmittel, bestehend aus einer Polycarbonsäure oder einem Gemisch von Polycarbonsäuren und/oder einer Hydroxycarbonsäure oder einem Gemisch von Hydroxycarbonsäuren, angewendet in Form von verdünnten wäßrigen Lösungen, aus dem Feststoff herausgelöst werden und die gesamten gelösten Kontaminationen zusammen mit der wäßrigen Lösung vollständig vom dekontaminierten Feststoff abgetrennt werden. Schwermetalle, die in der wäßrigen Carbonsäure-Lösung vorhanden sind, werden wiedergewonnen. Die Erfindung gibt ein einfaches, umweltfreundliches und zugleich kostengünstiges Verfahren zur reststoffarmen Dekontamination von Feststoffen an.

DE 44 14 261 A 1

Die folgend n Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 08.95 508 043/402

10/28

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Dekontamination von Feststoffen mit Wiedergewinnung von Schwermetallen.

5 Schwermetalle (SM) finden sich heutzutage vielerorts im Erdreich, in Fluß- und Hafensedimenten sowie in Gebäude- und Straßenmaterial. Aufgrund ihrer stark toxischen Wirkungen stellen SM eine Gefährdung für Mensch und Umwelt dar. Die Ursachen dieser SM-Kontaminationen sind in den z. T. achtlos verbrachten Produktionsrückständen auf wilden Halden bzw. Fließgewässern, in sedimentierten Stäuben aus Industrieanlagen, Lagerung und Verwendung von Munition auf Truppenübungsplätzen sowie in unzureichend behobenen Unfallschäden zu sehen.

10 Des weiteren fallen jährlich enorme Mengen an SM-kontaminierten Abfallstoffen an, die kostenpflichtig auf Sondermülldeponien verbracht werden. Hierzu zählen insbesondere Rückstände (Aschen, Filterstäube, Naßabscheiderückstände) aus Verbrennungsanlagen, Abfall und Neutralisations- bzw. Hydroxidschlämme aus Industrieabwasserbehandlungsanlagen, sowie in zunehmendem Maße auch kommunale Klärschlämme, für deren Verbringung aufgrund gesetzlicher Bestimmungen z. Zt. lediglich die Verbrennung bzw. eine gesonderte Deponierung möglich ist.

Da der potentiell zur Verfügung stehende Deponieraum naturgemäß begrenzt ist, wird die derzeit schon zu beobachtende starke Zunahme der Deponierungskosten sich in Zukunft verstärkt fortsetzen und die Schaffung von reststoffarmen Dekontaminationsverfahren zwingend notwendig machen.

20 Zur Reinigung von SM-kontaminierten Feststoffen — insbesondere sog. "Altlasten" — werden diese bekanntermaßen mit starken anorganischen Säuren wie z. B. Salz-, Schwefel- und Salpetersäure behandelt, die gereinigten und die noch kontaminierten Feststoffreaktionen mechanisch voneinander getrennt und anschließend separat entwässert. Das saure, stark SM-haltige Prozeßwasser wird dann mittels Neutralisation durch Kalkzugabe und Ausfällung eines SM-Hydroxidschlammes gereinigt, vgl. EP 84 730 152; B. Haase, M. Reuter; Chem. Ing. Tech. (1991), 63(4), Seite 392—393; I. Meier; Forsch. Plan. Betrieb (1993), 17 (17), Seite 18—19, Mitteilungen der Fa. Preußag Anlagenbau GmbH v. 1.1.1994 "Bodensanierung". Die Verwendung anorganischer Säuren als Reinigungsmittel bedingt die im folgenden aufgeführten Nachteile bzw. Einschränkungen in dem Leistungsspektrum bei allen bekannten Verfahren:

30 — Anfall von nicht-wiederverwertbaren Reststoffen. Durch den Vorgang der Neutralisation bzw. Hydroxidausfällung fallen stark SM-haltige Abfallschlämme an, die einen Gewichtsanteil bezogen auf die Menge an aufgegebenen Eingangsmaterial von bis zu 20 Gew.-% ausmachen. Diese Schlämme müssen aufgrund ihres hohen SM-Gehaltes auf Sondermülldeponien verbracht werden.

35 — Dekontaminationsleistung ist nicht für alle SM voll befriedigend. Insbesondere die Metalle Blei und Cadmium und z. T. auch Chromverbindungen lassen sich mit anorganischen Säuren nicht vollständig aus den kontaminierten Feststoffen entfernen, da es entweder zur Bildung von schwer wasserlöslichen Verbindungen kommt (Bleichlorid, Bleisulfat, etc.) oder weil die Komplexbildungsstärke (Triebkraft für Auflösevorgang) der anorganischen Säuren oft nicht ausreichend ist (Cadmium- und Chromverbindungen).

40 — Keine Kreislaufführung der Waschreagenzien möglich.

Die im "beladenen" SM-haltigen Prozeßwasser enthaltenen anorganischen Säuren werden durch die Neutralisation chemisch umgewandelt, so daß sie gänzlich ihre Waschkraft verlieren. Eine Wiedergewinnung der anorganischen Säuren aus dem Prozeßwasser ist nicht möglich, so daß diese ein Verbrauchsmaterial darstellen, das dem Waschprozeß steigt und erneut zugeführt werden muß. Zudem wirken die durch den Neutralisationsprozeß entstehenden Abbauprodukte (Salze wie z. B. Calciumsulfat, Natriumchlorid, etc.) im Prozeßwasser auf den Waschprozeß stark hemmend, so daß zur Vermeidung der Aufsalzung des Prozeßwassers dieses steigt und in Anteilen aus dem Gesamtprozeß ausgeschleust werden muß.

45 — Zufuhr von Wärmeenergie ist nötig. Bei der Verwendung von anorganischen Säuren ist erkanntermaßen zur Vervollständigung des Dekontaminationsprozesses die Zufuhr von Wärmeenergie (50° — 70° C) nötig. Neben einem hohen Gesamtenergiebedarf führt die Wärmeeinwirkung zur verstärkten Produktion und Emission von umwelttoxischen Gasen wie z. B. Schwefelwasserstoff, Chlorwasserstoff, Cyanwasserstoff sowie leicht flüchtigen organischen Verbindungen.

50 — Toxizität der verwendeten anorganischen Säuren. Die verwendeten anorganischen Säuren sind hochgradig aggressive Substanzen, die stark korrodierend und human- und umwelttoxisch wirken.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein einfaches, umweltfreundliches und zugleich kostengünstiges Verfahren zur reststoffarmen Dekontamination von Feststoffen anzugeben.

Die Aufgabe wird durch die Erfindung gemäß Anspruch 1 gelöst. Vorteilhafte und zweckmäßige Weiterbildungen der erfindungsgemäßen Aufgabenlösung sind in den Unteransprüchen gekennzeichnet.

60 SM-kontaminierter Feststoff wird mit der wäßrigen Lösung einer oder einer Mischung der organischen Polycarbonsäuren Apfelsäure, Weinsäure, Zitronensäure und Oxalsäure in einer mit Gegenstrom betriebenen Rührkesselskaskade behandelt. Als komplexierungsunterstützendes Hilfsmittel kann der Waschlösung eine oder eine Mischung der organischen Hydroxy-Carbonsäuren Glycolsäure, Milchsäure und Glyconsäure zugesetzt werden. Insbesondere die ökotoxisch relevanten Metalle Aluminium, Titan, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Arsen, Silber, Cadmium, Zinn, Antimon, Gold, Quecksilber, Tallium und Blei werden von den genannten Carbonsäuren oder deren Mischungen aus den kontaminierten Feststoffen vollständig herausgelöst, wobei die Metalle vor dem Lösungsprozeß in beladiger Bindung (Oxide, Hydroxide, Carbona-

te, Phosphate, Sulfide, Chloride, Sulfate, etc. oder auch organisch gebunden wie z. B. Bleitriacetat) vorliegen können.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist als eigenständiges Verfahren oder als Teilschritt in einer Verfahrenskombination einsetzbar. Durch das erfindungsgemäße Verfahren können Feststoffe wie Bodenmaterial, Rückstände aus Verbrennungsanlagen (Asche, Filterstaub, Naßabschleiddrückstände), Abfall, Neutralisations- und Hydroxidschlämme aus Industrieabwasserbehandlungsanlagen, Fluß- und Hafensedimente, Bauschuttmaterial und kommunale Klärschlamm vollständig im Sinne der behördlichen Reinigungsgrenzwerte für den Wiedereinbau und/oder die Lagerung auf Nichtgefährstoff-Deponien dekontaminiert werden.

Der kontaminierte Feststoff wird nach der Absiebung (größer 1 mm) des Grobguts und der Leichtstoff (z. B. Holz, Kohle, Kunststoffpartikel, etc.), die einer nachfolgenden Wäsche mit anschließender Entwässerung unterworfen werden, für eine maximale Verweildauer von bis zu 30 Minuten in einer 4-stufigen Rührkesselskaskade intensiv mit der wäßrigen Carbonsäurelösung geführt, wobei die Menge und die Zusammensetzung der zugegebenen Carbonsäuremischung dem jeweiligen Kontaminationsgrad sowie der konkreten Beschaffenheit der Kontaminanten entsprechend gewählt wird.

Die Dosierung der zugesetzten Carbonsäure wird dabei vorzugsweise derart gewählt, daß der pH-Wert der Waschlösung im Bereich 3—5 liegt. Dabei wird ein Massenverhältnis zwischen Feststoff und wäßriger Carbonsäurelösung vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 4 gewählt, wobei die Konzentration der Gesamtmenge an zugesetzten Carbonsäuren zwischen 5—30 Gew.-%, bezogen auf die Waschwassermenge einzustellen ist.

Der derart behandelte Feststoff wird anschließend über Hydrozyklone vorentwässert und nachgewaschen und dann mittels eines Entwässerungsschwingesieb bzw. einer Kammerfilterpresse entwässert, wobei der Entwässerung u. U. eine Aussortierung von feinkörnigem Leichtstoff (insbesondere Kohlepartikel) in einem Aufstromsortierer vorgeschaltet sein kann.

Das mit SM belastete Prozeßwasser wird nach Abtrennung von Schwebstoffen bzw. wasserunlöslichen Emulsionen organischer Kontaminanten mittels Flockungs-Flotation in einer Solvent-Extraktionskolonne zur Separierung der einzelnen SM behandelt. Dabei wird das SM-haltige Prozeßwasser mit einer wasserunlöslichen organischen Aufnehmerphase intensiv vermischt, wobei der Stoffübergang der SM in die organische Phase erfolgt. Der für diese chemische Reaktion notwendige ausreichende Phasenkontakt zwischen Prozeßwasser und organischer Aufnehmerphase wird durch Gegenstromführung beider Phasen innerhalb der Extraktionskolonne derart gewährleistet, daß Mischräume und Trennzonen alternierend über die gesamte Reaktorlänge aufeinander folgen. Der Phasentrennprozeß an jeder Kolonnenstufe erfolgt aufgrund der naturbedingten Dichtedifferenz zwischen Prozeßwasser und organischer Aufnehmerphase.

Das Phasenverhältnis von Prozeßwasser zu organischer Aufnehmerphase innerhalb der Kolonne wird je nach vorliegender SM-Konzentration zwischen 5 : 1 und 100 : 1 gehalten, wobei die Verweildauer des Prozeßwassers im Reaktor zwischen 1—10 Minuten beträgt. Die organische Aufnehmerphase besteht zu 92—98 Vol.-% aus entaromatisiertem Kerosin als Verdünnungsmittel, zu 1—5 Vol.-% aus einer spezifisch zu wählenden organischen Reaktivsubstanz — insbesondere Komplexbildungsmittel der Gruppe der Phosphorsäureester der allg. Summenformel  $R^1R^2R^3O_3PO$  (mit  $R^1, R^2, R^3 = n$ -hexyl bis  $n$ -octyl),  $(R)_2O_2POOH$  mit  $R = 2$ -ethyl-hexyl und der Amine:  $R_3N$  (mit  $R = 2$ -ethyl-octyl),  $(R)_4NCl$  (mit  $R$ - $n$ -octyl und/oder  $R =$  methyl) — und zu 1—3 Vol.-% aus einem Lösungsvermittler — insbesondere iso-Dodekanol und  $n$ -Nonanol.

Das am Kolonnenboden austretende Prozeßwasser wird je nach Art der SM-Belastung einer weiteren, analogen Extraktionseinheit zur Abtrennung einer noch im Prozeßwasser verbliebenen Metallspezies zugeführt. Am Ende der Behandlung wird das derart gereinigte Prozeßwasser mit den darin erhalten gebliebenen Carbonsäuren der Rührkesselskaskade erneut zugeführt.

Die derart erhaltenen beladenen verschiedenen organischen Aufnehmerphasen treten an dem Kopf der jeweiligen Extraktionskolonne aus und enthalten, jeweils separat, die einzelnen, voneinander getrennten Metalle. Jede dieser beladenen organischen Aufnehmerphasen wird jeweils einer Reextraktionskolonne zugeführt und intensiv mit einer wäßrigen Salzlösung — der sogenannten Striplösung — vermischt. Dabei erfolgt der Stoffübergang des jeweiligen Metalls in eine Striplösung, die jeweils zur Gewinnung der einzelnen technisch reinen Metalle einer Elektrolysezelle zugeführt wird. Die derart behandelten Striplösungen werden erneut den Reextraktionsprozessen und die einzelnen regenerierten organischen Aufnehmerphasen den Extraktionsprozessen zugeführt. Das Phasenverhältnis von beladener organischer Aufnehmerphase zu wäßriger Striplösung wird je nach vorliegender SM-Konzentration zwischen 1 : 0,5 und 1 : 2 gewählt, wobei die Verweildauer der beladenen organischen Aufnehmerphase im Reaktor zwischen 2—10 Minuten beträgt.

Den wäßrigen Striplösungen wird je nach Art des SM insbesondere verdünnte Schwefelsäure oder verdünnte Natronlauge in Anteilen von 1—5 Gew.-% zugegeben.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt die vollständige Dekontamination von insbesondere SM-belasteten Feststoffen, wobei die SM in wiederverwertbarer Form (Elektrolytmetalle) gewonnen werden und die Menge an nicht wiederverwertbaren Reststoffen minimiert ist.

Das Herauslösen der Schadstoffe geschieht dabei so unverzüglich, daß auf die Zufuhr von kostenintensiver Wärmeenergie verzichtet werden kann und somit die Emission von ökotoxischen Gasen vermieden wird.

Alle Reagenzien werden nach erfolgter Reaktion und anschließender einfach zu handhabender Regeneration im Kreislauf geführt, so daß bei dem Gesamtprozeß keine zusätzlichen Abfälle oder Abwässer erzeugt werden.

Durch Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens müssen keine Einschränkungen bezüglich der Art oder Bindungsform der verschiedenen SM gemacht werden, wobei eine simultane Dekontamination auch von organischen Schadstoffen erfolgt. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden organische Säuren eingesetzt, die toxikologisch unbedenklich und zudem wenig aggressiv und damit unproblematisch zu handhaben sind.

Die Erfindung soll nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen unter Bezug auf die beigefügte Zeichnung näher erläutert werden.

Es zeigt

Abb. 1 ein Blockfließschema des Verfahrens zur Dekontamination des Neutralisationsschlammes und  
Abb. 2 ein Fließbild einer 4-stufigen Gegenstrom-Rührwerkesselkaskade.

5

#### Ausführungsbeispiel 1

Das erfindungsgemäße Verfahren soll zunächst an einem Beispiel zur Dekontamination eines Neutralisationsschlammes aus einer Industrieabwasserbehandlungsanlage und der Wiedergewinnung der darin enthaltenen Metalle Chrom, Zink, Cadmium und Blei beschrieben werden.

10

Der Schlamm hatte einen Trockenmassengehalt von 38,4% TS und wies einen pH-Wert von 8,2 auf.  
Folgende Metallmengen und -gehalte wurden im einzelnen bestimmt, wobei die untersuchte Gesamtmenge an Schlamm 91,5 kg betrug:

Metall	Gesamtmenge Metall (g)	Metallgehalt (g Metall / kg Schlamm)
Chrom	751	8,2
Zink	4062	44,4
Cadmium	159	1,7
Blei	1669	18,2

Von dem oben beschriebenen Schlamm wurden 91,5 kg ohne weitere Vorbehandlung in einer im Gegenstrom betriebenen Rührkesselkaskade mit einer Mischung aus 4 kg Oxalsäure, 4 kg Zitronensäure, 1 kg Weinsäure und 1 kg Glyconsäure — gelöst in 100 Litern Wasser — behandelt.

Nach der Reaktionszeit von 20 Minuten, entsprechend der Verweildauer des Schlammes von je 5 Minuten in jedem von 4 hintereinandergeschalteten Rührkesseln, wurde der behandelte Feststoff mittels eines Hydrozyklons und einer nachgeschalteten Schwingsiebmaschine vom Prozeßwasser abgetrennt und auf dem Sieb mit 50 Litern Frischwasser nachgewaschen.

Die Menge an derart dekontaminiertem und entwässertem Feststoff betrug 64,5 kg und wies einen Trockenmassegehalt von 43,5% TS und einen pH-Wert von 6,7 und im folgenden aufgeführte Restmetallmengen und -gehalte auf:

35

Metall	Gesamtmenge Metall (g)	Metallgehalt (g Metall/kg Feststoff)
Chrom	4,1	0,061
Zink	16,2	0,243
Cadmium	0,9	0,013
Blei	13,9	0,215

45

Die Menge an Prozeßwasser betrug 180,4 Liter und wies einen pH-Wert von 4,1 und folgende Metallgehalte auf:

Metall	Gehalt Prozeßwasser (g/l)
Chrom	4,1
Zink	22,4
Cadmium	0,8
Blei	8,9

55

Dieses Prozeßwasser (PO) wird nach einer Filtration über einen Sandbettfilter in einer im Gegenstrom betriebenen Mixer-Settler-Extraktionskolonne mit 7,2 Litern einer organischen Aufnehmerphase (A1) (im folgenden mit ANP (A1) abgekürzt), bestehend aus 95 Vol-% entaromatisiertem Kerosin, 4 Vol-% (2-ethyl-octyl)amin und 1 Vol-% iso-Dodekanol, behandelt. Die Verweildauer des Prozeßwassers in der Extraktionskolonne betrug 6 Minuten, wobei ein von dem gesamten Chromgehalt befreites Prozeßwasser (P1) und eine mit Cadmium beladene ANP (A2) erhalten wurde. Dieses derart behandelte Prozeßwasser (P2) wurde in einer Extraktionskolonne mit 60 Litern einer ANP (A3), bestehend aus 90 Vol-% Kerosin, 8 Vol-% Di-2-ethyl-hexylthiophosphorsäureester und 2 Vol-% iso-Dodekanol, behandelt. Die Verweildauer des Prozeßwassers betrug 8 Minuten, wobei ein vom gesamten Zink- und Bleigehalt befreites Prozeßwasser (P3) und eine mit Zink und Blei beladene ANP (A3) erhalten wurde.

65

Dieses derart regenerierte Prozeßwasser (P3) enthält lediglich die eingesetzten Mengen an Carbonsäuren

und kann der Rührkesselskaskade zur Dekontamination von weiterem Schlamm zugeführt werden.

Die mit Chrom beladene ANP (A2) wurde in einer Reextraktionskolonne mit 3,6 Litern einer 2-molaren Schwefelsäurelösung (Striplösung 2) behandelt.

Die Verweildauer der ANP (A1) in der Reextraktionskolonne betrug 10 Minuten, wobei eine vom gesamten Chromgehalt befreite, regenerierte ANP (A1) und eine chromhaltige Striplösung 1 erhalten wurde.

Die mit Cadmium beladene ANP (A2) wurde in einer Reextraktionskolonne mit 3,6 Litern einer 2-molaren Schwefelsäurelösung (Striplösung 2) behandelt.

Die Verweildauer der ANP (A2) betrug 5 Minuten, wobei eine vom gesamten Cadmiumgehalt befreite, regenerierte ANP (A2) und eine cadmiumhaltige Striplösung 2 erhalten wurde.

Die mit Zink und Blei beladene ANP (A3) betrug 8 Minuten, wobei eine vom gesamten Zinkgehalt befreite ANP (A3) und eine zinkhaltige Striplösung 3 erhalten wurde.

Diese derart behandelte ANP (A3) wurde in einer Reextraktionskolonne mit 20 Litern einer 2-molaren Salzsäurelösung (Striplösung 4) behandelt.

Die Verweildauer der ANP (A3) betrug 6 Minuten, wobei eine vom gesamten Bleigehalt befreite ANP (A3) und eine bleihaltige Striplösung 4 erhalten wurde.

Jede der 4 Striplösungen wurde zur Gewinnung der elektrolytisch reinen Metalle in eine Elektrolysezelle gegeben, wobei 731 g Chrom, 4019 g Zink, 132 g Cadmium und 1554 g Blei erhalten wurden.

#### Ausführungsbeispiel 2

In gleicher Weise können auch Bodenmaterialien wie z. B. von kontaminierten Industriestandorten behandelt werden.

Ein solcher Boden, der nach einer vorher durchgeführten Analyse neben einem Mineralölkohlenwasserstoffgehalt (MKW) von 4132 mg/kg Boden die Metalle Chrom = 416 mg/kg, Kupfer = 372 mg/kg und Nickel = 822 mg/kg enthielt, wurde wie folgt behandelt:

94,7 kg des Bodenmaterials, das neben einem Feinstkornanteil (kleiner 0,06 mm) von 21 Gew.-% auch merkliche Anteile an bodenfremdem Material (Metallschrott, Bauschutt) enthielt, wurde mittels eines Überbandmagneten von seinem Metallschrottgehalt befreit und anschließend in einer Hammermühle auf eine maximale Korngröße von 30 mm gebrochen. Dieses vorbehandelte Bodenmaterial wurde in einer Naß-Attritionsdrehtrommel mit nachfolgender Naßsiebung auf einem Schwingsieb und anschließender Entwässerung und Ausschleusung des gereinigten Grobkorn-Bodenmaterials (größer 1 mm) behandelt.

Das Feinkornmaterial (kleiner 1 mm) aus dem Siebdurchschlag, das eine Masse von 68,2 kg und einen Trockenmassegehalt von 61,2% TS besaß, wurde mit 6 kg Oxalsäure, 2 kg Weinsäure, 6 kg Zitronensäure, 1 kg Milchsäure und 1 kg Glycolsäure — gelöst in 130 Litern Wasser — in einer im Gegenstrom betriebenen 4-stufigen Rührkesselskaskade für 30 Minuten behandelt.

Der derart behandelte Feststoff wurde mittels Hydrozyklon und nachgeschaltetem Schwingsieb, auf dem mit 60 Litern an Frischwasser nachgewaschen wurde, vom Prozeßwasser abgetrennt und entwässert.

Die Menge an derart behandeltem Feststoff betrug 68,8 kg und wies einen Trockenmassegehalt von 57,9% TS und folgende Restschadstoffmenge auf:

Verbindung	Konzentration (mg/kg)	gesetzl. Toleranz für Wiedereinbau (mg/kg)
Chrom ges.	31	75
Chrom 6	1,7	2,5
Kupfer	49	100
Nickel	26	100
MKW	88	150

Die Menge des derart erhaltenen Prozeßwassers betrug 187 Liter und wies einen pH-Wert von 4,9 und folgende Schadstoffkonzentrationen auf:

Schadstoff	Konzentration (mg/l)
Chrom	211
Kupfer	188
Nickel	417
MKW	2096

Dieses Prozeßwasser wurde einer Flotation unterzogen, bei der der MKW-Gehalt auf 4 mg/l reduziert und 398 g eines Ölgemisches erhalten wurde.

Dieses vorgereinigte Prozeßwasser (PO) wurde nach Filtration über ein Sandbettfilter in einer Extraktionskolonne mit 2 Litern einer ANP (A1), bestehend aus 95 Vol.-% Kerosin, 4 Vol.-% (2-ethyl-octyl)amin und 1 Vol.-% iso-Dodekanol, behandelt. Die Verweildauer des Prozeßwassers betrug 8 Minuten, wobei ein vom gesamten

Chromgehalt befreites Prozeßwasser (P1) und eine mit Chrom beladene ANP (A1) erhalten wurde.

Dieses derart behandelte Prozeßwasser (P1) wurde anschließend in einer Extraktionskolonne mit 4 Litern einer ANP (A2), bestehend aus 92 Vol-% Kerosin, 8 Vol-% Di-2-ethyl-hexyl-phosphorsäureester und 2 Vol-% iso-Dodekanol, behandelt.

Die Verweildauer des Proz. Bwassers (P1) betrug 10 Minuten, wobei ein vom dem gesamten Nickel- und Kupfergehalt befreites, regeneriertes Prozeßwasser (P2) und eine nickel- und kupferhaltige ANP (A2) erhalten wurde.

Die mit Chrom beladene ANP (A1) wurde in einer Reextraktionskolonne mit 2 Litern einer 2-molaren Schwefelsäurelösung (Striplösung 1) behandelt.

Die Verweildauer der ANP (A1) betrug 6 Minuten, wobei eine regenerierte ANP (A1) und eine chromhaltige Striplösung 1 erhalten wurde.

Die mit Nickel und Kupfer beladene ANP (A2) wurde in einer Reextraktionskolonne mit 4 Litern einer 2-molaren Schwefelsäure (Striplösung 2) für 8 Minuten behandelt, wobei eine von dem gesamten Nickelgehalt befreite ANP (A2) und eine nickelhaltige Striplösung 2 erhalten wurde.

Diese derart behandelte, noch kupferhaltige ANP (A2) wurde mit 2 Litern einer 2-molaren Salzsäurelösung (Striplösung 3) für 5 Minuten in einer Reextraktionskolonne behandelt, wobei eine vom gesamten Kupfergehalt befreite, regenerierte ANP (A2) und eine kupferhaltige Striplösung 3 erhalten wurde.

Jeder der 3 Striplösungen wurde zur Gewinnung der elektrolytisch reinen Metalle in einer Elektrolysezelle behandelt, wobei 39,3 g Chrom, 34,8 g Kupfer und 76,9 g Nickel erhalten wurde.

#### Patentsprüche

1. Verfahren zur chemischen extraktiven Dekontamination von mit Schwermetallen und/oder Schwermetallverbindungen und/oder organischen Schadstoffen belasteten Feststoffen, dadurch gekennzeichnet, daß die Schwermetall- und/oder Kontaminationen aus Schwermetallverbindungen und/oder die organischen Schadstoffe durch Behandlung der Feststoffe mit einem Extraktionsmittel, bestehend aus einer Polycarbonsäure oder einem Gemisch von Polycarbonsäuren und/oder einer Hydroxycarbonsäure oder einem Gemisch von Hydroxycarbonsäuren, angewendet in Form von verdünnten wäßrigen Lösungen, aus dem Feststoff herausgelöst werden und die gesamten gelösten Kontaminationen zusammen mit der wäßrigen Lösung vollständig vom dekontaminierten Feststoff abgetrennt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der wäßrigen Carbonsäure-Lösung vorhandene Schwermetalle wiedergewonnen werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Feststoffe Bodenmaterial, Rückstände aus Verbrennungsanlagen (Aschen, Filterstäube, Naßabscheiderrückstände), Abfall-, Neutralisations- und Hydroxidschlämme aus Industrieabwasserbehandlungsanlagen, Fluß- und Hafensedimente, Bauschuttmaterial und kommunale Klärschlämme sind.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder eine Mischung der Polycarbonsäuren Weinsäure, Apfelsäure, Zitronensäure, Oxalsäure und/oder eine oder eine Mischung der Hydroxycarbonsäuren Glycolsäure, Milchsäure, Glyconsäure, angewendet in Form von wäßrigen Lösungen, in beliebigen Mischungsverhältnissen verwendet werden.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß bei Vorliegen eines oder mehrerer Schwermetalle und/oder einer oder mehrerer Schwermetallverbindungen diese durch einen oder mehrere Solvent-Reaktivextraktionsprozesse vollständig aus der wäßrigen Carbonsäurelösung entfernt und voneinander getrennt in verschiedenen wasserunlöslichen organischen Lösungen gelöst werden, wobei die Metalle anschließend aus den jeweiligen organischen Lösungen in Reextraktionsprozessen separat voneinander in verschiedenen wäßrigen Lösungen (Striplösungen) gelöst werden, aus denen sie anschließend in einer Elektrolysezelle elektrolytisch rein und separat voneinander abgeschieden werden.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall oder die Metalle voneinander getrennt in einer oder verschiedenen wasserunlöslichen, als organische Aufnehmerphase für die Metalle verwendeten organischen Lösungen gelöst wird bzw. werden, wobei die jeweiligen organischen Lösungen und wäßrigen Carbonsäurelösungen in einem oder mehreren im Gegenstrom betriebenen Reaktoren und die ineinander unlöslichen organischen Lösungen und wäßrigen Carbonsäure-Lösungen nach beendeter Reaktion vollständig voneinander getrennt werden.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß als organische Lösung (org. Aufnehmerphase) Mischungen aus einem Verdünnungsmittel, einem oder mehreren Lösungsvermittlern und einer oder mehreren Reaktivsubstanzen verwendet werden.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Verdünnungsmittel entaromatisiertes Kerosin, der Lösungsvermittler iso-Dodekanol und/oder n-Nonanol und die Reaktivsubstanz eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der Phosphorsäure- bzw. Thiophosphorsäureester der allgemeinen Summenformel  $R^1R^2R^3O_3PO$  bzw.  $R^1R^2R^3O_3PS$  (mit  $R^1, R^2, R^3 = n\text{-hexyl bis } n\text{-octyl}$ ),  $(R)_2O_2PSOH$  (mit  $R = 2\text{-ethylhexyl}$ ) und/oder aus der Gruppe der Amine  $(R)_3N$  (mit  $R = 2\text{-ethyl-octyl}$ ),  $(R)_4NCl$  (mit  $R = \text{octyl und/oder } R = \text{methyl}$ ) ist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall oder die Metalle selektiv aus den jeweiligen organischen Lösungen (org. Aufnehmerphasen) getrennt voneinander in jeweils einer wäßrigen Lösung (Striplösung) gelöst wird bzw. werden, wobei die organischen Lösungen und die wäßrigen Lösungen in einem im Gegenstrom betriebenen Reaktor vermischt werden und nach beendeter Reaktion vollständig voneinander getrennt werden.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als wäßrige Lösungen

(Striplösungen) in Wasser, in beliebig wählbaren Mengen und Mischungsverhältnissen gelöste, anorganische Substanzen verwendet werden.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die anorganischen Substanzen Salzsäure, Schwefelsäure, Natronlauge und Kalium und/oder Natriumphosphate sind.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall oder die Metalle voneinander getrennt in den einzelnen wäßrigen Lösungen (Striplösungen) gelöst und hieraus elektrolytisch separat voneinander in technisch reiner Form gewonnen wird bzw. werden.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

A.33.1

## BLOCKFLIEBSCHEMA : ANWENDUNGSBEISPIEL 1

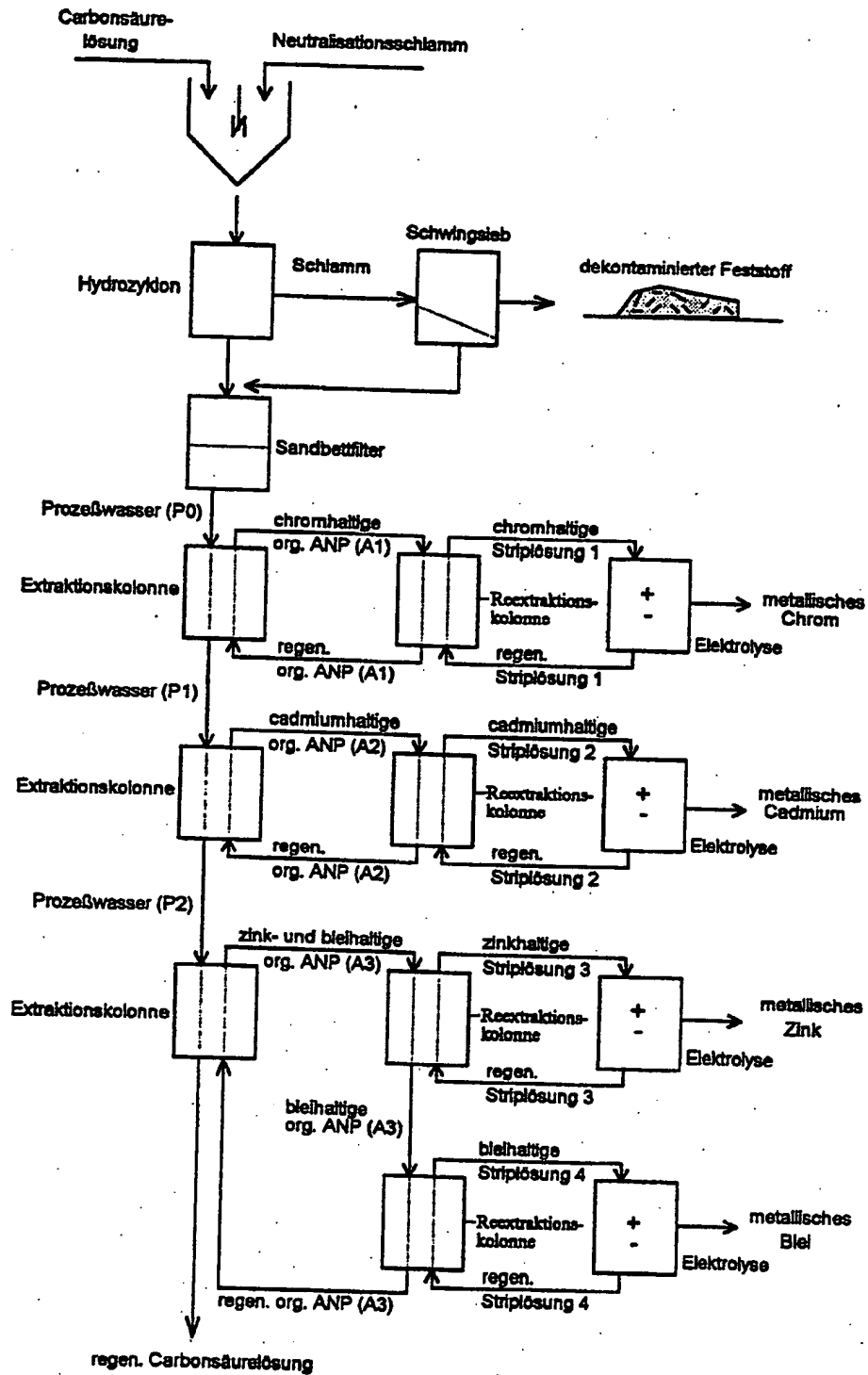




Abb. 2

Fließbild : 4-Stufen-Gegenstrom-Rührwerkesskaskade

